

УДК 661.882.22-14.061

*Н.В. Николенко ^а, А.В. Дубенко ^а, Е.Ю. Вашкевич ^а, Л.В. Дмитрикова ^б***ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОПТИМУМ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗМЕНЕННОГО ИЛЬМЕНИТА**^а ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр^б Днепровский национальный университет им. Олеся Гончара, г. Днепр

Изучена кинетика процесса сульфатизации 85%-ной серной кислотой измененного ильменита Малышевского месторождения в изотермических условиях в интервале температур 100–200°C. Продукты реакции изучены методами РФА и термического анализа. Показано, что эффективность извлечения титана в процессе сульфатизации при температурах выше 190°C через 150–180 мин сульфатизации уменьшается, что объясняется образованием нерастворимой в кислотах полимерной формы TiOSO_4 . В приближении двухстадийной модели процесса сульфатизации с лимитирующими стадиями химической реакции и одномерной диффузии рассчитаны константы скорости и определены энергии активации для каждой стадии отдельно по титану и железу. Сделан вывод, что температурный оптимум процесса сульфатизации измененного ильменита определяется двумя факторами: для максимального увеличения скорости процесса необходимо повышать температуру реакционной смеси, однако начиная с 200°C резко ускоряется процесс полимеризации TiOSO_4 , в результате которого образуется нерастворимый в кислотах осадок.

Ключевые слова: сульфатизация, псевдорутит, рутит, ильменит, константа скорости, энергия активации.

Введение

Как известно, Украина обладает обширными запасами титановых руд в форме ильменитов. Получаемые из этих месторождений ильменитовые концентраты отличаются своим минералогическим составом и, соответственно, химическими свойствами. Достоверно установлено, например, что эффективность сернокислотного разложения ильменитовых руд зависит от степени их измененности (т.н. лейкоксенизации) — геохимического процесса вынесения и окисления железа(II), в результате которого ильменит FeTiO_3 замещается псевдорутитом $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, и руда обогащается титаном (содержание титана в расчете на TiO_2 достигает 60–65 мас.%) [1].

Несмотря на важность технологии сернокислотного передела ильменитовых руд, число публикаций о механизме и кинетике растворения ильменита в серной кислоте относительно мало [2–7]. Еще меньше число работ, посвященных переработке измененных ильменитов [8–11].

Достоверно установлено, что в процессе сернокислотной переработки ильменитовых руд

основными продуктами являются соли состава FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и TiOSO_4 . При этом сульфат титанила может образовываться в двух формах — растворимой в 5%-ной серной кислоте (что необходимо на стадии растворения спека) и нерастворимой. Горощенко и соавт. [10] пришли к выводу, что растворимой солью титана в сернокислых растворах является ее гидратированная форма $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а нерастворимой — безводная соль TiOSO_4 . Выход безводного титанила сульфата в их опытах по сульфатизации измененного ильменита характеризовался довольно малой воспроизводимостью и варьировался в диапазоне от 1 до 57%. В качестве оптимальных условий для разложения измененного ильменита авторы определили температуру 200°C, концентрацию серной кислоты 88%, расход кислоты 2,1–2,6 мас.ч. на 1 мас.ч. измельченного концентрата и продолжительность нагревания 1–3 ч. В спеках, получаемых в таких условиях, установлено наименьшее содержание безводного титанилсульфата — от 3 до 11%.

По данным авторов [3] при сульфатизации титансодержащего сырья выход по титану с ро-

стом температуры быстро возрастает и достигает своего максимума при $160 \pm 2^\circ\text{C}$. При более высоких температурах соль титана в растворе подвергается гидролизу¹, что приводит к снижению ее содержания в растворе. При температуре реакционной смеси 200°C в реакционной смеси образуются агломераты, которые не поддаются выщелачиванию. Они предполагают, что такие агрегаты являются продуктом полимеризации гидролизных форм титана. Образование нерастворимых в 5%-ной серной кислоте агломератов наблюдали авторы [5,7] при проведении сульфатизации ильменита растворами кислоты более 80% и температуре 200°C . По их мнению такие нерастворимые в концентрированной серной кислоте агломераты образуются в результате блокирования поверхности частиц непрореагировавшей руды осадками сульфатов титана и железа.

Наши исследования [10] показали, что при проведении процесса сульфатизации измененного ильменита в условиях, приближенных к регламентным условиям ОАО «Сумыхимпром» – температура 180°C и $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=94\%$, содержание титана в растворе уже через 25 мин начинает уменьшаться, но при снижении температуры и концентрации серной кислоты экстремум на кинетических кривых исчезал. Такие закономерности хорошо объясняется переходом соли титана в нерастворимую форму, однако причины и закономерности такого процесса остались невыясненными.

Таким образом, вопросы температурного оптимума процесса сернокислотного разложения измененного ильменита и механизма образования нерастворимых форм сульфатных солей титана до сих пор остаются дискуссионными. Это определило цель настоящих исследований: на основании кинетических исследований процесса сернокислотного разложения измененного ильменита в изотермических условиях определить его кинетические параметры и температуру, при которой достигается максимальная скорость сульфатизации при гарантированном отсутствии нерастворимых форм сульфатных солей титана.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали ильменитовый концентрат Малышевского месторождения

следующего химического состава (мас.%): 41,04 Ti; 19,90 Fe; 37,19 O; 0,54 Mg; 0,19 Mn; 0,10 Cr; 0,08 P; 0,12 V; 0,42 Al; 0,37 Si; 0,04 Ca. Его измельчение проводили в барабанной мельнице при следующих условиях: масса образца – 100 г, масса цилиндрических мелющих тел (40×40 мм) – 3 кг, объем контейнера – 2 л, скорость вращения – 60 об./мин, время измельчения – 1 ч; процесс помола – сухой.

Процесс сульфатизации исследовали при массовом соотношении ильменит/серная кислота=1:2, концентрации серной кислоты 85%, в интервале температур $100\div 200^\circ\text{C}$. Навески по 0,46 г измельченного ильменитового концентрата (<40 мкм) помещали в пробирки, в которые добавляли по 0,50 мл 85%-ной серной кислоты. Пробирки помещали в глицериновую баню, которую нагревали до требуемой температуры. После сульфатизации реакционную смесь охлаждали под проточной водой (для того, чтоб остановить процесс сульфатизации), количественно переносили в мерную колбу, смывая ее раствором 5%-ной серной кислоты для предотвращения гидролиза соединений титана. Растворы доводили до метки, перемешивали и оставляли на сутки для полного выщелачивания спека и осаждения суспензии непрореагировавшей части руды.

Содержание титана и железа в растворах определяли спектрофотометрически с использованием прибора СФ–46. Титан определяли в виде пероксидного комплекса при длине волны 410 нм. Присутствие железа при определении титана маскировали фосфорной кислотой. При определении железа к аликвоте раствора приливали 1–2 мл азотной кислоты и нагревали до кипения для окисления Fe(II). Добавлением раствора аммиака осаждали гидроксиды титана и железа, суспензии кипятили, а затем растворяли гидроксид железа добавлением небольшого количества соляной кислоты. Осадок гидроксида титана отфильтровывали, промывали горячей водой и в фильтрате определяли содержание железа в форме комплекса с сульфосалициловой кислотой при длине волны 520 нм.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Almelo, the Netherlands) в монохроматическом $\text{Cu}-K_{\alpha 1}$ излучении с длиной

¹ Авторы использовали раствор 17 М серной кислоты (91,5%), для которого мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ меньше единицы и вся вода связана с серной кислотой в форме гидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому процесс гидролиза соли титана в отсутствие свободных молекул воды представляется маловероятным. Более корректно говорить о полимеризации соли титана.

волны $K_{\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$, снабженного системой линейной коррекции с длинной волны $K_{\alpha 2}=1,54433 \text{ \AA}$. Термические исследования выполнены на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи QD-1500. Измерения проводили в интервале температур 20–800°C в потоке воздуха (100 мл/мин) со скоростью нагрева 10°C/мин.

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе исследований было изучено изменение фазового состава ильменитового концентрата в процессе его серноокислотного разложения. Пример полученных данных представлен на рис. 1, на котором показаны дифрактограммы измельченного (40 мкм) ильменитового концентрата до и после сульфатизации в 85%-ной серной кислоте в течение 1 ч при температуре 180°C. Анализ дифрактограмм в программном комплексе «MATCH!2» с использованием базы данных PCPDFWIN позволил идентифицировать в исследуемом образце ильменитового концентрата 3,2% фазы ильменита FeTiO_3 , 23,5% рутила TiO_2 , 71,8% псевдорутила $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и 1,5% псевдобрукита Fe_2TiO_5 . После сульфатизации на дифрактограмме шлама преобладают рефлексы только одной фазы – рутила. По причине нерастворимости рутила в серной кислоте мы рассматривали его как балластное вещество и поэтому в расчетах степени превращения ильменитового концентрата не учитывали. Степень извлечения титана рассчитывали как отношение количества перешедшего в раствор титана(IV) к его начальному содержанию в ильменитовом концентрате в составе псевдорутила, псевдобрукита и ильменита (что составляло

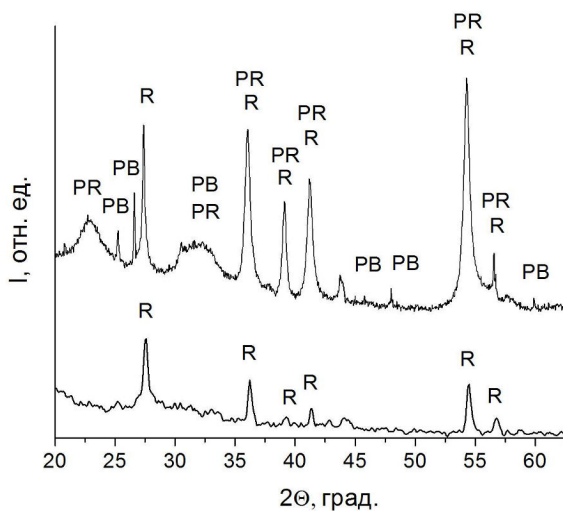


Рис. 1. Дифрактограммы измельченного ильменитового концентрата до (1) и после сульфатизации (2). Буквами отмечены рефлексы фаз рутила (R), псевдорутила (PR) и псевдобрукита (PB)

45% в расчете на TiO_2).

Результаты кинетических исследований представлены на рис. 2–4. Опыты проводили в изотермических условиях при варьировании температуры от 100 до 200°C, массовом соотношении ильменит/серная кислота=1:2 и начальной концентрации растворов серной кислоты 85%. Установлено, что все изученные зависимости $X(t)$ на начальных участках имеют форму выпуклых кривых, а с момента затвердевания реакционной смеси хорошо аппроксимируются

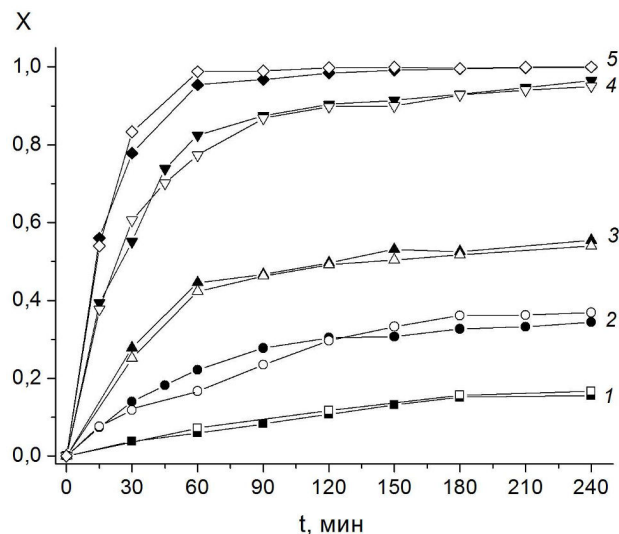


Рис. 2. Кинетика превращения ильменитового концентрата в процессе сульфатизации 85%-ной H_2SO_4 при температуре 100 (1), 120 (2), 140 (3), 160 (4) и 180°C (5). (Светлые символы – данные для железа, темные символы – данные для титана)

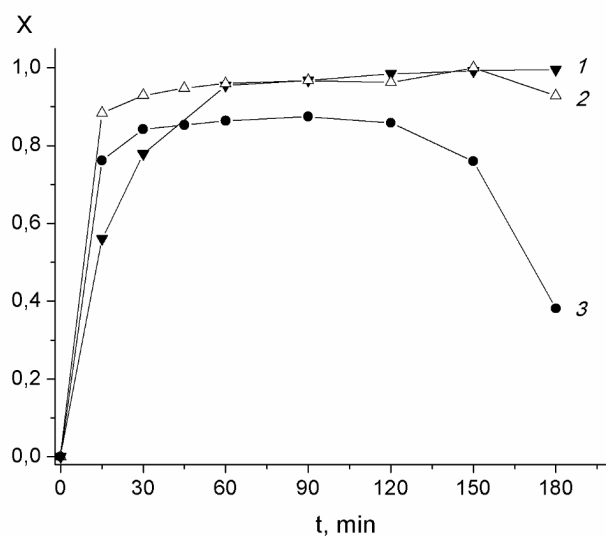


Рис. 3. Кинетика превращения ильменитового концентрата в процессе сульфатизации 85%-ной H_2SO_4 при температуре 180 (1), 190 (2) и 200°C (3)

прямыми. На графиках $X(t)$ для 190 и 200°C (рис. 3) через 150 и 120 мин наблюдается уменьшение степени извлечения титана или, другими словами, что более корректно, уменьшается содержание титана в растворе реакционной смеси.

Аномальное поведение кинетических кривых при этих температурах наблюдается и на их начальных участках. Например, на рис. 4 показаны результаты сопоставления степени извлечения титана с температурой реакционной смеси при проведении процесса сульфатизации ильменитового концентрата в течение 15 и 30 мин. Установлено, что закономерное увеличение степени извлечения титана с ростом температуры нарушается при нагревании реакционной смеси до 200°C. Поскольку аналогичные закономерности описаны в литературе и для неизмененных ильменитов, основным компонентом которых является FeTiO_3 [3,5,8], то очевидно, что причиной снижения степени извлечения титана при 200°C является не какие-то индивидуальные химические свойства псевдорутила $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, а свойства целевого продукта исследуемого процесса – сульфатных солей титана. Согласно известным данным о растворимости² сульфатных солей титана(IV) [8], при 200°C в 85%-ной кислоте доминирующей формой явля-

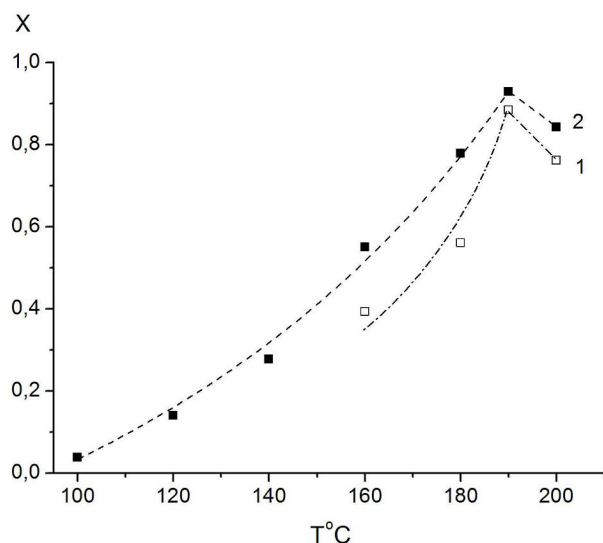
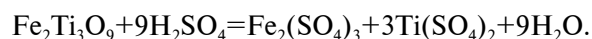


Рис. 4. Изменение степени извлечения титана в зависимости от температуры сульфатизации измельченного ильменитового концентрата в 85%-ной H_2SO_4 в течение 15 (1) и 30 мин (2)

ется соль $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, которая среди всех известных сульфатных солей титана является наиболее растворимой как в воде, так и в разбавленных растворах кислоты. По нашему мнению, такая повышенная растворимость хорошо объясняется быстрым превращением в присутствии воды катиона $\text{Ti}(\text{IV})$ в титанил-катион TiO^{2+} . Поэтому очевидно, что образование $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ никак не позволяет объяснить факт снижения содержания титана в растворе при сульфатизации ильменитового концентрата.

Решением этого вопроса может быть то обстоятельство, что в ходе реакции между псевдорутилом и серной кислотой непрерывно снижается концентрация серной кислоты за счет ее расхода в реакции и выделения воды:



Согласно политерме растворимости системы $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ [8], с понижением концентрации кислоты доминирующей формой в равновесных условиях становится безводная соль TiOSO_4 , которая нерастворима не только в концентрированной серной кислоте, но и в ее разбавленных растворах. Таким образом, в процессе сульфатизации при 200°C возможно последовательное образование двух солей $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ и TiOSO_4 , которые могут переходить в осадок по мере роста содержания титана в растворе.

Для подтверждения этого вывода был получен осадок соли титана(IV) способом выпаривания 1,6 М раствора сульфата титана в среде 85%-ной серной кислоты при 200°C. Для определения состава осадка использовали метод термического анализа.

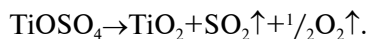
Установлено, что термические превращения исследуемого осадка соли титана(IV) сопровождаются уменьшением его массы вплоть до 700°C (рис. 5). На ДТГ-кривой наблюдается два симметричных максимума при 180 и 615°C, причем убыль массы на втором пике в 4,5 раз больше, чем на первом. Кривые ДТА показывают, что изменения массы образцов протекают как с поглощением, так и с выделением тепла. При 185°C наблюдается экзотермический, а при 625°C – эндотермический эффект. Поскольку на кривых ТГ и ДТА отсутствуют эффекты в области 100 и 338°C – температурах кипения воды и серной кислоты, то следует сделать вывод, об от-

² Следует отметить, что представленная в работе [9] политерма растворимости Белокооскова для системы $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ построена для массового содержания в растворе SO_3 , а не серной кислоты. Поэтому при определении состава раствора нами был проведен перерасчет грани $\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на массовую долю серной кислоты.

сутствии в исследуемой соли кристаллизационной воды и серной кислоты. Из литературных данных известно, что соль $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ начинает разлагаться при 150°C , а соль TiOSO_4 – при 540°C [12]. Поэтому для первого участка убыли массы с выделением тепла можно записать реакцию:



Для второго участка с максимумом на ДТГ-кривой при 615°C вероятна реакция:



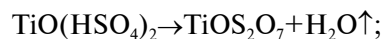
Поскольку из одного моля $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ образуется один моль TiOSO_4 , то различие в потере массы на первой и второй стадии термического разложения свидетельствует о том, что исследуемый осадок состоит из двух солей: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ и TiOSO_4 .

Представляет интерес сравнить составы осадков солей титана, осажденных из 85%-ного раствора H_2SO_4 и из менее концентрированного раствора серной кислоты. На рис. 6 показаны результаты исследования методом термического анализа соли титана, осажденной выпариванием 1,6 М раствора сульфата титана при 100°C из 75%-ной серной кислоты. В отличие от данных рис. 5, на ТГ-кривой наблюдаются четыре участка убыли массы: в области 110, 300, 540 и 612°C . Все эти участки сопровождаются эндоэффектами на ДТА-кривой. Согласно политерме растворимости системы $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ [8], равновесной фазой в таких условиях является

соль $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наличие кристаллизационной воды и серной кислоты хорошо объясняет участки убыли массы на ТГ-кривой в области 110 и 300°C . Оба эти участка сопровождаются эндоэффектами. Несимметричная форма пика на ДТГ-кривой при 300°C свидетельствует о протекании нескольких процессов.

Рассмотрение вероятных схем термического разложения соли $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что объяснить все эффекты на ТГ и ДТА-кривых разложением одного TiOSO_4 не представляется возможным. Такая возможность появляется только в том случае, если состав этой соли рассматривать не как $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в виде эквивалентной по содержанию атомов формулы $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В этом случае превращением $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$ в TiOSO_4 возможно объяснить дополнительные (по сравнению с данными рис. 5) эндоэффекты на ДТА-кривой при 300 и 540°C .

По нашему мнению, превращения в области 300°C следует описать реакциями разложения $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$ до пиросульфата и разложения серной кислоты при кипении ее азеотропа с водой ($338,8^\circ\text{C}$):



Последующее разложение TiOS_2O_7 с ростом температуры можно описать следующими двумя реакциями – соответственно для температур 540 и 612°C :

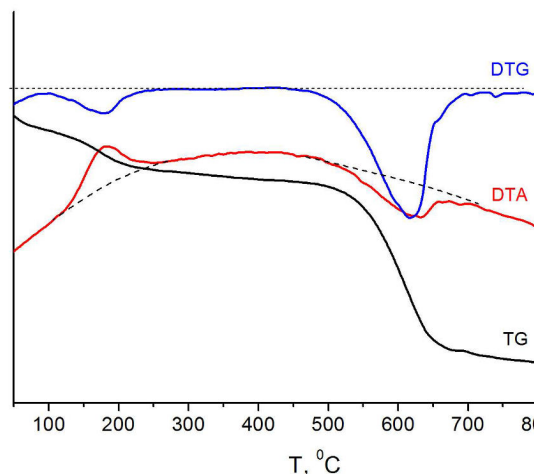


Рис. 5. Результаты исследования методами термического анализа соли титана, осажденной из 85%-ной H_2SO_4 при 200°C . (Начальная масса образца 202 мг, конечная масса 79 мг)

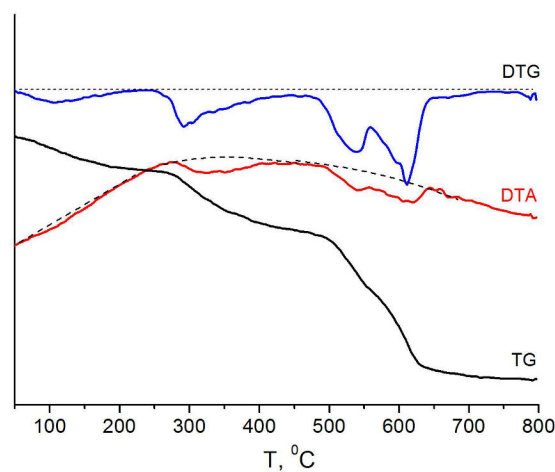
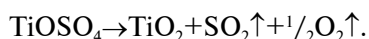


Рис. 6. Результаты исследования методами термического анализа соли титана, осажденной из 75%-ной H_2SO_4 при 100°C . (Начальная масса образца 186 мг, конечная масса 72 мг)



Эти реакции сопровождаются убылью массы и эндоэффектами, что хорошо подтверждается данными рис. 6.

Различие в составе анионов солей TiOSO_4 и $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$ позволяет объяснить их различную растворимость в растворах серной кислоты. Дело в том, что бидентатные сульфат-ионы, в отличие от монодентатных ионов HSO_4^- , могут выступать в роли мостиковых лигандов, связывающих титанил-катионы в полимерную структуру. Образование мостиковых связей между катионами TiO^+ в сульфатных растворах титана доказано экспериментально методом ИК и рамановской спектроскопии авторами [13].

В химии координационных соединений ионы Ti(IV) относятся к группе катионов с низкой степенью лабильности. Считается, что большей положительный заряд катиона титана и его относительно малый радиус увеличивают энергию активации реакции замещения, что уменьшает скорость обмена внутрисферных лигандов на другие лиганды из внешней среды раствора. Можно предположить, что с ростом температуры более 190°C заметно увеличивается скорость обмена лигандов в координационной сфере ионов Ti(IV) , что способствует переходу системы $\text{Ti(IV)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ из метастабильного в истинно равновесное состояние с образованием малорастворимых полиядерных сульфатных комплексов титана.

Интересно отметить, что при проведении процесса сульфатизации под воздействием ультразвука образование нерастворимых форм сульфатов титана наблюдается уже при температуре 100°C [10]. Можно предположить, что ультразвук посредством импульсов сжатия и микропотоков в жидкости вызывает локальное нагревание среды, чем увеличивает скорость обмена лигандов в координационной сфере ионов Ti(IV) и способствует переходу системы $\text{Ti(IV)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ из метастабильного в истинно равновесное состояние с образованием малорастворимого TiOSO_4 .

Таким образом, наблюдаемый эффект уменьшения степени извлечения титана при 200°C хорошо объясняется процессом полимеризации ионов TiO^+ при участии мостиковых SO_4 -связей. Следует отметить, что согласно полимере растворимости системы $\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ температурная область существования соли

TiOSO_4 распространяется до 140°C и поэтому непонятно почему процесс необратимой полимеризации TiOSO_4 не наблюдается при температурах меньше 200°C . Возможное объяснение такой закономерности состоит в том, что полимеризация протекает относительно медленно и за 30 мин нерастворимая форма TiOSO_4 не успевает образоваться в заметных количествах.

Для количественной оценки скорости процесса сульфатизации необходимо определить адекватную кинетическую модель процесса сульфатизации измененного ильменита. Анализ данных рис. 2 проводили с применением уравнений Яндера, анти-Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Журавлева-Лесохина-Темпельмана, Ерофеева-Авраамии, «сжимающейся сферы», Николенко-Самчилеева и др. [14,15]. Статистическая обработка полученных данных по дисперсионному соотношению Фишера при уровне значимости 0,05 показала, что гипотеза линейности может быть принята для большинства известных уравнений, однако значения их коэффициентов корреляции существенно различаются. Наилучшие результаты при описании скорости сернокислотного разложения ильменита на начальных участках кривых $X(t)$ до момента затвердевания реакционной смеси были получены нами с уравнением модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции [11]:

$$k_1 t = 1 - (1 - X)^{1/3}, \quad (1)$$

где k_1 – наблюдаемая константа скорости гетерогенного процесса, протекающего в кинетическом режиме.

После затвердевания реакционной смеси режим процесса сульфатизации изменяется и кинетические данные наилучшим образом описываются уравнением одномерной диффузии:

$$k_2 t = X, \quad (2)$$

где k_2 – наблюдаемая константа скорости гетерогенного процесса, протекающего в диффузионном режиме.

По уравнениям (1) и (2) были рассчитаны константы скорости k_1 и k_2 по данным рис. 2. Результаты расчетов показаны на рис. 7 в координатах уравнения Аррениуса.

По тангенсам угла наклона полученных линейных зависимостей $\ln k$, $1/T$ были рассчитаны энергии активации (в кДж/моль): 62,5 для извлечения титана и 63,1 для железа на первой

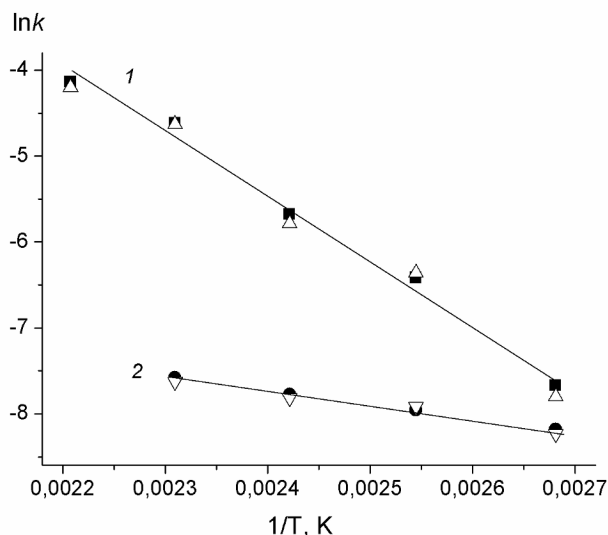


Рис. 7. Зависимость констант скорости процесса сульфатизации ильменитового концентрата до (1) и после (2) затвердевания реакционной смеси от температуры в координатах уравнения Аррениуса. (Светлые символы – данные для железа, темные символы – данные для титана)

стадии процесса, 13,5 для титана и 13,0 для железа на второй стадии процесса сульфатизации измененного ильменита. Следует отметить, что ранее рядом авторов были проведены исследования по определению энергии активации процесса сульфатизации ильменитовых руд (в кДж/моль): 75,0 [2], 72,6 [5], 64,4 [7]. Несмотря на различия в составах исследуемых руд в этих работах, величины энергий активации имеют близкие значения, что свидетельствует об однотипности механизма основной стадии процесса – химической реакции между серной кислотой и титанатами железа(II,III). Совпадение значений энергий активации при расчетах, как по титану, так и по железу, свидетельствует об их одновременном (параллельном) выделении из твердых частиц руды за счет образования координационных связей между катионами металлов на поверхности оксидного минерала и атомами кислорода в гидратах $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ [11].

Литературные данные об энергии активации процесса растворения ильменита в условиях затвердевшей реакционной массы нами не найдены. Относительно низкая величина энергии активации 13,0–13,5 кДж/моль хорошо подтверждает вывод о диффузионной лимитирующей стадии процесса на этом этапе сульфатизации.

Выводы

В результате кинетических исследований процесса сульфатизации измененного ильменита

в интервале температур 100–200°C установлено, что зависимости $X(t)$ на начальных участках имеют форму выпуклых кривых, а с момента затвердевания реакционной смеси хорошо аппроксимируются прямыми. Эффективность извлечения титана в процессе сульфатизации измененного ильменита при температурах выше 190°C через некоторое время начинает снижаться. Например, при 200°C через 180 мин сульфатизации потери титана приближаются к 60%. Наблюдаемые закономерности хорошо объясняются образованием нерастворимой в кислотах полимерной формы $TiOSO_4$.

Высказано предположение, что в осадках $TiOSO_4$ роль мостиковых лигандов выполняют не атомы кислорода, как в рутиле, а бидентатные сульфат-ионы. Для предотвращения необратимой полимеризации солей титана в растворах необходимо ограничивать время сульфатизации ильменита или уменьшать концентрацию серной кислоты, чтобы в растворах содержалось достаточно много ододентатных гидросульфат-ионов. Методами термического анализа показано различие в составе солей титана, осажденных из 75 и 85%-ных растворов серной кислоты.

В приближении двухстадийной модели процесса сульфатизации с лимитирующими стадиями химической реакции и одномерной диффузии рассчитаны константы скорости в интервале температур 100–180°C и определены энергии активации для каждой стадии отдельно по титану и железу. Энергия активации для процесса сульфатизации ильменита в условиях затвердевшего плава определена впервые. Полученные данные позволят провести исследования процесса сульфатизации методами математического моделирования и выявить его оптимизирующие факторы.

Изученные закономерности показали, что температурный оптимум процесса сульфатизации измененного ильменита определяется двумя факторами: для максимального увеличения скорости процесса необходимо повышать температуру реакционной смеси, однако начиная с 200°C резко ускоряется процесс полимеризации $TiOSO_4$, который приводит к кристаллизации ее в форме нерастворимого в кислотах осадка. Эти закономерности необходимо учитывать при планировании температурного профиля реакционного процесса, так как при сульфатизации залпово выделяется относительно большое количество тепла и температура может перейти рубеж 200°C, после которого часть целевого про-

дукта будет потеряна со шламом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Производство* двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.Н. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П. Воробьева, С.В. Вакал. — Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. — 204 с.
2. Zhang S., Nicol M.J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions // *Hydrometallurgy*. — 2010. — Vol.103. — P.196-204.
3. Lasheen T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO_2 from titania slag // *Front. Chem. Eng. China*. — 2009. — Vol.3(2). — P.155-160.
4. *Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4* / C. Sasikumar, D.S. Rao, S. Srikanth et al. // *Hydrometallurgy*. — 2007. — Vol.88. — P.154-169.
5. *Leaching kinetics of Panzihua ilmenite in sulfuric acid* / B. Liang, C. Li, C. Zhang, Yon. Zhang // *Hydrometallurgy*. — 2005. — Vol.76. — P. 173-179.
6. Welham N.J., Llewellyn D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite // *Miner. Eng.* — Vol.11. — No. 9. — 1998. — P.827-841.
7. Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid // *Metal. Trans. B*. — 1987. — Vol.18. — No. 6. — P.325-330.
8. *Техническая* двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом / Я.Г. Горощенко, Е.П. Беякова, Н.Н. Козачек, А.А. Двернякова и др. — К.: Наукова думка, 1968. — 94 с.
9. Yarkadas G., Toplan H., Yildiz K. Effect of mechanical activation and iron powder addition on acidic leaching of pseudorutile // *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*. — 2009. — Vol.13. — No. 1. — P.18-21.
10. *Влияние* механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации / Ю.В. Калашников, Н.В. Николенко, А.С. Качалова и др. // *Вопросы химии и хим. технологии*. — 2015. — № 5. — С.57-69.
11. *Сернокислотное* разложение измененного ильменита / Н.В. Николенко, А.В. Дубенко, А.Д. Сущинский, Ю.В. Калашников // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2016. — № 4. — С.52-59.
12. Johnsson M., Pettersson P., Nygren M. Thermal decomposition of fibrous $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to TiO_2 // *Thermochim. Acta*. — 1997. — Vol.298. — P.47-54.
13. *Mechanism and kinetics of titanium hydrolysis in concentrated titanyl sulfate solution based on infrared and Raman spectra* / W. Wang, Y. Liu, T. Xue et al. // *Chem. Eng. Sci.* — 2015. — Vol.134. — P.196-204.
14. *Kinetics of the thermal treatment of an iron-molybdenum catalyst* / A.O. Kostynyuk, F. Gutenuare, A.N. Kalashnikova et al. // *Kinet. Catal.* — 2014. — Vol.55. — No. 5. — P.649-655.
15. *Thermodynamic and Kinetic Analyses of the Decomposition of Iron Molybdate with Soda Ash Solutions* / N.V. Nikolenko, I.S. Samchilev, A.N. Kalashnikova, B.A. Ananchenko // *Rus. J. Appl. Chem.* — 2015. — Vol.88. — No. 2. — P.208-215.

Поступила в редакцию 19.02.2018

ТЕМПЕРАТУРНИЙ ОПТИМУМ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТНОКИСЛОТНОГО РОЗКЛАДАННЯ ЗМІНЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ

М.В. Ніколенко, А.В. Дубенко, О.Ю. Вашкевич,
Л.В. Дмитрікова

Вивчено кінетику процесу сульфатизації 85%-вою сульфатною кислотою зміненого ільменіту Малышевського родовища в ізотермічних умовах в інтервалі температур 100–200°C. Продукти реакції вивчені методами РФА і термічного аналізу. Показано, що ефективність вилучення титану в процесі сульфатизації при температурах вище 190°C через 150–180 хв сульфатизації зменшується, що пояснюється утворенням нерозчинної в кислотах полімерної форми TiOSO_4 . У наближенні дво-стадійної моделі процесу сульфатизації з лімітувальними стадіями хімічної реакції і одновимірної дифузії розраховані константи швидкості та визначено енергії активації для кожної стадії окремо для титану і феруму. Зроблено висновок, що температурний оптимум процесу сульфатизації зміненого ільменіту визначається двома факторами: для максимального збільшення швидкості процесу необхідно підвищувати температуру реакційної суміші, однак, починаючи з 200°C різко прискорюється процес полімеризації TiOSO_4 , в результаті якого утворюється нерозчинний в кислотах осад.

Ключові слова: сульфатизація, псевдорутит, рутит, ільменіт, константа швидкості, енергія активації.

TEMPERATURE OPTIMUM OF THE PROCESS OF THE DISSOLUTION OF ALTERED ILMENITE IN SULFURIC ACID

N.V. Nikolenko ^a, A.V. Dubenko ^a, E.Yu. Vashkevich ^a,
L.V. Dmitrikova ^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

The kinetics of the process of sulfatization of altered ilmenite from the Malyshevskoye deposit in 85% sulfuric acid solution has been studied under isothermal conditions in the temperature range of 100 to 200°C. The reaction products have been studied by XRD method and thermal analysis. The efficiency of titanium recovery in the sulfatization process at the temperatures of above 190°C after 150–180 minutes is shown to be reduced. This can be explained by the formation of a polymer form TiOSO_4 , which is insoluble in acids. The rate constants as well as the activation energies of each stage were determined separately for titanium and iron in the approximation of a two-stage model of the sulfatization process with the rate determining steps of the chemical reaction and one-dimensional diffusion. It has been concluded that the temperature optimum of the process of sulfatization of altered ilmenite is determined by two following factors. It is necessary to raise the temperature of the reaction mixture to maximize the process rate, but the polymerization process of TiOSO_4 is accelerated abruptly starting from 200°C that leads to the formation of precipitate which is insoluble in acids.

Keywords: sulfatization; pseudorutile; rutile; ilmenite; rate constant; activation energy.

REFERENCES

1. Skomoroha V.N., Zarechennyi V.G., Vorobeva I.P., Vakal S.V., *Proizvodstvo dvuokisi titana pigmentnoy sulfatnyim sposobom* [Production of pigmental titanium dioxide by sulfate procedure]. ATZT «Arsenal-Press» Publishers, Sumy, 2002. 204 p. (in Russian).
2. Zhang S., Nicol M.J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 103, pp. 196-204.
3. Lasheen T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO_2 from titania slag. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2009, vol. 3, pp. 155-160.
4. Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Mukhopadhyay N.K., Mehrota S.P. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4 . *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 88, pp. 154-169.
5. Liang B., Li C., Zhang C., Zhang Y. Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 76, pp. 173-179.
6. Welham N.J., Llewellyn D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Minerals Engineering*, 1998, vol. 11, pp. 827-841.
7. Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metallurgical Transactions B*, 1987, vol. 18, pp. 325-330.
8. Goroschenko Ya.G., Belyakova E.P., Kozachek N.N., Dvernyakova A.A., *Tekhnicheskaya dvuokis' titana i yeye poluchenie iz izmenennogo ilmenita sernokislottym metodom* [Technical titanium dioxide and its production from modified ilmenite by sulfuric acid method]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1968. 94 p. (in Russian).
9. Yarkadas G., Toplan H., Yildiz K. Effect of mechanical activation and iron powder addition on acidic leaching of pseudorutile. *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 2009, vol. 13, no. 1, pp. 18-21.
10. Kalashnikov Y.V., Nikolenko N.V., Kachalova A.S., Dubenko A.V., Abramova A.M. Vliyaniye mekhanicheskoi aktivatsii il'menita Malyshevskogo mestorozhdeniya na ego fazovyi sostav i skorost' sulfatizatsii [Effect of mechanical activation of Malyshevsky ilmenite on its phase composition and leaching rate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 5, pp. 57-69. (in Russian).
11. Nikolenko N.V., Dubenko A.V., Suschinskii A.D., Kalashnikov Yu.V. Sernokislottnoye razlozhenie izmenennogo ilmenita [Decomposition of altered ilmenite by sulphuric acid]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 4, pp. 52-59. (in Russian).
12. Johnsson M., Pettersson P., Nygren M. Thermal decomposition of fibrous $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to TiO_2 . *Thermochimica Acta*, 1997, vol. 298, pp. 47-54.
13. Wang W., Liu Y., Xue T., Li Y., Chen D., Qi T. Mechanism and kinetics of titanium hydrolysis in concentrated titanyl sulfate solution based on infrared and Raman spectra. *Chemical Engineering Science*, 2015, vol. 134, pp. 196-204.
14. Kostynyuk A.O., Gutenuar F., Kalashnikova A.N., Kalashnikov Yu.V., Nikolenko N.V. Kinetics of the thermal treatment of an iron-molybdenum catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, pp. 649-655.
15. Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. Thermodynamic and kinetic analyses of the decomposition of iron molybdate with soda ash solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, pp. 208-215.